

AX

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-124973

(43)Date of publication of application : 13.05.1997

(51)Int.Cl.

C09C 3/06

C08F 2/44

C08K 3/00

C08L101/00

C09C 3/08

C09C 3/10

(21)Application number : 07-280461

(71)Applicant : TOYO ALUM KK

(22)Date of filing : 27.10.1995

(72)Inventor : HASHIZUME YOSHIKI
KOBAYASHI SATOSHI

(54) SURFACE-TREATED COLORING PIGMENT, COLORING SUBSTRATE PARTICLE, AND ITS MANUFACTURE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain flakes for metallic coatings or pearlescent coatings excellent in chroma by attaching a coloring pigment whose surface has been coated with an amino compound having two amino groups to substrate particles such as aluminum flakes.

SOLUTION: The surface of (A) 100 pts.wt. pigment is covered with (B) 0.2 to 100 pts.wt. amino compound having two amino groups and no carboxyl groups to obtain a surface-treated coloring pigment. The component (A) is, for example, a 6-12C aliphatic diamine, or aminoethyl-aminopropyltrimethoxysilane. Preferably, in order to improve the dispersibility, the coloring pigment is further coated with (C) a Al or Ti chelate. The resultant product is attached to (D) inorganic flakes (substrate particles), such as aluminum flakes or bronze flakes, mica flakes, or glass flakes. Specifically, a nonpolar solvent dispersion of (A), (B), and (C) is prepared and the component (D) is added to and mixed with the dispersion to obtain flakes having a coloring pigment attached thereto. Thus, coloring substrate particles wherein the range of the selection of the component (A) is wide, the chroma is excellent, and the color can be varied and whose decorating effect is high can be obtained.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

31.05.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3481372

[Date of registration]

10.10.2003

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

USPS EXPRESS MAIL

EV 511 024 032 US

SEPTEMBER 30 2004

Best Available Copy

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-124973

(43) 公開日 平成9年(1997)5月13日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 C 3/06	PMT		C 0 9 C 3/06	PMT
C 0 8 F 2/44	MCQ		C 0 8 F 2/44	MCQ
C 0 8 K 3/00	KAA		C 0 8 K 3/00	KAA
C 0 8 L 101/00			C 0 8 L 101/00	
C 0 9 C 3/08	PBU		C 0 9 C 3/08	PBU

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 10 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平7-280461

(22) 出願日 平成7年(1995)10月27日

(71) 出願人 000222093

東洋アルミニウム株式会社

大阪府大阪市中央区久太郎町3丁目6番8号

(72) 発明者 橋詰 良樹

大阪府大阪市中央区久太郎町三丁目6番8号 東洋アルミニウム株式会社内

(72) 発明者 小林 聡史

大阪府大阪市中央区久太郎町三丁目6番8号 東洋アルミニウム株式会社内

(74) 代理人 弁理士 川口 義雄 (外2名)

(54) 【発明の名称】 表面処理着色顔料、着色基体粒子およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 高彩度に着色されたアルミニウムフレーク等の基体粒子を提供すること。

【解決手段】 着色顔料を分子中に2個のアミノ基を有し、カルボキシル基を持たないアミノ化合物で被覆して着色顔料の基体粒子に対する付着性を改善した表面処理着色顔料を使用する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 着色顔料100重量部に対し0.2～100重量部の分子中に2個のアミノ基を有し、カルボキシル基を持たないアミノ化合物を着色顔料の表面に被覆させてなることを特徴とする表面処理着色顔料。

【請求項2】 分子中に2個のアミノ基を有し、カルボキシル基を持たないアミノ化合物が炭素数6～12の脂肪族ジアミン、N-β-(アミノエチル)-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-β-(アミノエチル)-γ-アミノプロピルメチルジメトキシシランから選ばれる少なくとも一種であることを特徴とする請求項1に記載の表面処理着色顔料。

【請求項3】 着色顔料100重量部に対し0.2～100重量部の分子中に2個のアミノ基を有し、カルボキシル基を持たないアミノ化合物と0.1～50重量部のアルミニウムまたはチタニウムキレート化合物を着色顔料の表面に被覆させてなることを特徴とする表面処理着色顔料。

【請求項4】 請求項1～3のいずれかに記載の表面処理着色顔料を基体粒子の表面積1m²当たり0.01～0.5g付着させてなることを特徴とする着色基体粒子。

【請求項5】 重合性モノマーから合成されたポリマーをその表面に被覆させてなることを特徴とする請求項4に記載の着色基体粒子。

【請求項6】 a. 着色顔料を、アミノ化合物の存在下、または前記アミノ化合物とアルミニウムもしくはチタニウムキレート化合物の存在下で非極性溶剤中で分散させて、着色顔料の表面に分子中に2個のアミノ基を有し、カルボキシル基を持たないアミノ化合物からなる被覆層、または前記アミノ化合物とアルミニウムもしくはチタニウムキレート化合物からなる被覆層を形成し、表面処理着色顔料の分散体を生成する工程と、

b. 該表面処理着色顔料の分散体に基体粒子を添加して混合し、該基体粒子表面上に該表面処理着色顔料を付着させる工程とからなることを特徴とする着色基体粒子の製造方法。

【請求項7】 前記a、bの工程に次いで、更に
c. 重合性モノマーと重合開始剤を添加する工程と
d. 攪拌しながら加熱し、該重合性モノマーからポリマーを合成し、該ポリマーを着色基体粒子の表面に析出させる工程

を有することを特徴とする請求項6に記載の方法。

【請求項8】 請求項4または5に記載の着色基体粒子を0.1～30重量%配合してなることを特徴とする樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は主として、自動車等のメタリック塗装仕上げ、プラスチックの装飾仕上げ、

印刷インキ等に使用される着色基体粒子およびその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 メタリック塗装仕上げ、プラスチックの装飾仕上げあるいは印刷インキには従来アルミニウムフレークが使用されており、アルミニウムフレークを着色して使用する場合には該アルミニウムフレークに着色顔料を混合していた。この場合、無彩色であるアルミニウムフレークの色が強調され、鮮明な色調が得られにくいという問題がある。

【0003】 また、アルミニウムフレークの代わりに雲母等の無機フレークを使用した着色フレーク状顔料も使用されているが、この場合にもパール調の特徴ある色調は得られるものの、色彩が限定される、隠ぺい力に乏しい、金属光沢感が得られにくい等の問題がある。また、樹脂にメタリック顔料を練り込んで装飾効果を得る場合にも同様の問題が生じる。

【0004】 上記した問題を解決するため、樹脂コート法などにより個々のアルミニウムフレークに顔料などを付着せしめて着色する方法が提案されている（例えば特表平5-508424号、特公平6-92546号等）が、十分な量の顔料を付着させることが困難なため、鮮明な色調を得ることが出来なかった。また、顔料の付着量を多くすることが出来たとしても、顔料の脱落が起こり易い、工程が煩雑である等の問題があった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の主な目的は、従来のメタリック顔料の欠点である彩度を改善すべく、アルミニウムフレーク等の基体粒子に着色顔料を付着せしめ、高彩度に着色された基体粒子を提供しようとするものである。

【0006】 本発明の更なる目的は、従来のメタリック顔料の着色方法で問題となっていた色落ち、彩度不足、工程の複雑化などの問題を解決し、塗料・インキ用あるいは樹脂練り込み用として最適な着色基体粒子とその製造方法を提供しようとするものである。

【0007】 上記した目的を達成するためには、少なくとも個々の基体粒子の全面に着色顔料を付着させることが必要であり、顔料が付着していない基体粒子がある場合にはその粒子からの光の直接反射により色調の鮮明性が損なわれるし、塗料・インキ用あるいは樹脂練り込み用として使用される場合にも、それらを製造する過程において顔料が脱落し、顔料が付着していない基体粒子が発生すると、色調の鮮明性が損なわれる。

【0008】

【問題点を解決するための手段および発明の実施の形態】 本発明の第一の主題は、着色顔料の表面を2個のアミノ基を有し、カルボキシル基を持たないアミノ化合物で被覆して着色顔料の基体粒子に対する付着性を改善し、着色基体粒子用として好適な表面処理着色顔料に関

する。

【0009】本発明によれば、着色顔料は特に限定されず、有機・無機顔料のいずれのものも使用可能であり、具体的に使用できる顔料として下記の系統のものが例示される。一次粒子径が0.01~1 μ m、好ましくは0.02~0.1 μ mの顔料が適当である。

【0010】フタロシアニン、ハロゲン化フタロシアニン、キナクリドン、ジケトピロロピロール、イソインドリノン、アゾメチン金属錯体、インダンスロン、ペリレン、ペリノン、アントラキノン、ジオキサジン、ベンゾイミダゾロン、縮合アゾ、トリフェニルメタン、キノフタロン、アントラピリミジン、酸化チタン、酸化鉄、カーボンブラック。

【0011】付着性および着色力の面から特に好ましい顔料としては、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン、キナクリドンレッド、キナクリドンマルーン、キナクリドンゴールド、ジケトピロロピロール、イソインドリノンオレンジ、イソインドリノンイエロー、ジオキサジンバイオレット、ペリレンマルーン、アゾメチン銅錯体、超微粒子酸化チタン、透明酸化鉄、カーボンブラックが挙げられる。

【0012】本発明で使用され得る2個のアミノ基を有し、カルボキシル基を持たないアミノ化合物としては下記のものが例示される：エチレンジアミン、トリメチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、1,7-ジアミノヘプタン、1,8-ジアミノオクタン、1,10-ジアミノデカン、1,12-ジアミノドデカン、o-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、1,8-ジアミノナフタレン、1,2-ジアミノシクロヘキサン、ステアリルプロピレンジアミン、N- β -（アミノエチル）- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N- β -（アミノエチル）- γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン。

【0013】これらの中で、炭素数6~12の脂肪族ジアミン、N- β -（アミノエチル）- γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N- β -（アミノエチル）- γ -アミノプロピルトリメトキシシランの群より選ばれる少なくとも一種が基体粒子を被覆した場合に表面処理着色顔料の付着性に特に優れているので、好適である。

【0014】2個のアミノ基を有し、カルボキシル基を持たないアミノ化合物の添加量は、着色顔料100重量部に対し0.2~100重量部、より好ましくは0.5~50重量部である。アミノ化合物の添加量が少なすぎる場合には表面処理着色顔料を基体粒子に付着させることが困難となり、一方添加量が多すぎる場合には表面処理着色顔料を基体粒子に付着させた後で樹脂をコーティングしても顔料を基体粒子に充分に固定できない、着色基体粒子を塗料や塗膜に配合したときに余分なアミノ化

合物が塗料の増粘、塗膜の耐候性悪化等の問題を引き起こす等の不都合が生じる。

【0015】本発明の上記表面処理着色顔料の表面をさらにアルミニウムまたはチタニウムキレート化合物で被覆してもよい。これらのキレート化合物は着色顔料の非極性溶剤に対する分散性を改良する効果を有し、それにより基体粒子に着色顔料を均一に細かく付着させることができる。

【0016】本発明で使用され得るキレート化合物としては下記のものが例示される：ジアルコキシアルミニウムアルキルアセトアセテート、アルミニウムトリアルキルアセトアセテート、アルミニウムトリアセチルアセトネート、アルミニウムアセチルアセトネートビスエチルアセトアセテート、アルミニウムイソプロポキシアルキルフォスフェートアルキルアセトアセテート、チタンテトラアセチルアセトネート、ジアルコキシチタンビスアセチルアセトネート、ジアルコキシビストリエタノールアミンチタネート。

【0017】キレート化合物の添加量は着色顔料100重量部に対し0.1~50重量部、より好ましくは0.5~2重量部が適当である。キレート化合物の添加量が多すぎる場合には着色顔料を基体粒子に付着させた後で樹脂をコーティングしても顔料を基体粒子に充分に固定できない、着色基体粒子を塗料や塗膜に配合した場合に余分なキレート化合物が塗料の増粘、塗膜の耐候性悪化等の問題を引き起こす等の不都合が生じ、一方添加量が少なすぎる場合には着色顔料を基体粒子に均一に細かく付着させることが出来ず、鮮やかな色彩が得られにくくなる。

【0018】本発明の第二の主題は、基体粒子に上記表面処理着色顔料を付着させた着色基体粒子に関する。

【0019】本発明によれば、基材となる基体粒子は特に限定されず、アルミニウム、亜鉛、銅、ブロンズ、ニッケル、チタン、ステンレス等の金属フレークあるいは雲母、ガラス等の無機フレークが好適である。中でもアルミニウムフレークは金属光沢と隠蔽性に優れ、安価なうえに比重が小さいため取り扱い易く、特に好適である。フレーク状基体粒子の厚みは0.1~5 μ m、平均粒径が5~100 μ mのもので平均粒径を厚みで割った形状係数が5~100程度の範囲のものが良い。

【0020】これらのフレーク状基体粒子以外に、粒状粒子（アルミニウム、ステンレス等の金属、アルミナ等のセラミックス、ガラス等）で粒径が5~1000 μ m程度、好ましくは10~100 μ mのものも基体粒子として使用可能である。これらの粒状粒子を使った着色基体粒子は、例えば装飾用球状粒子、液晶反射板のスペーサー等の用途に好適に使用される。また、顔料としてカーボンブラックを使用した着色粒状基体粒子は導電性充填材として使用することが出来る。

【0021】付着させる表面処理着色顔料の量は、基体

粒子の表面積 1m^2 当たり $0.01\sim 0.5\text{g}$ 、より好ましくは $0.03\sim 0.3\text{g}$ である。表面処理着色顔料の付着量が少なすぎる場合には充分着色させることが出来ず、一方多すぎる場合には表面処理着色顔料の脱落が生じ易くなる。

【0022】本発明における着色基体粒子の製造方法は、着色顔料を分子中に2個のアミノ基を有し、カルボキシル基を持たないアミノ化合物および所要によりキレート化合物の存在下において非極性溶剤中で分散させることにより、表面処理着色顔料の分散体を作成した後に基体粒子を加えて更に分散させることからなる。このとき着色顔料はほとんど全て基体粒子に付着し、溶剤中には顔料がほとんど残らなくなる。着色顔料を分散させる好ましい方法は、ボールミル、ビーズミル、サンドミル等による粉碎媒体を使った分散方法である。基体粒子を加えた後の分散方法としては上に挙げた粉碎媒体を使用した分散方法の他に、スターラーやディスパーによる攪拌も好適である。その他、メタリック顔料を加えた後、固液分離してペースト状とし、ニーダーミキサー等で混練する方法も有効である。

【0023】本発明で使用され得る非極性溶剤としては、沸点範囲 $100\sim 250^\circ\text{C}$ 程度の脂肪族炭化水素あるいは芳香族炭化水素およびその混合物が好適である。具体的には、ノルマルパラフィン、イソパラフィン、トルエン、キシレン、ソルベントナフサ、灯油、ミネラルスピリット、石油ベンジン等が例示される。また、必要に応じて、アルコールあるいはエステル系溶剤を顔料分散の補助溶剤として少量（5%以下程度）添加しても良い。

【0024】このようにして表面処理着色顔料を付着させた着色基体粒子は、その表面に着色顔料が細かく均一に付着しており、着色基体粒子は鮮やかな色調を示しかつ金属光沢も優れている。

【0025】基体粒子に対する着色顔料の付着性は、着色基体粒子の顔料付着層の上から樹脂を被覆することにより改善することができる。ここで樹脂は着色顔料と基体粒子表面との間隙に浸入して固定化の役割を果たし、着色顔料を基体粒子に確実に密着させる。

【0026】被覆させる樹脂の量は、着色基体粒子100重量部に対し $0.5\sim 40$ 重量部、より好ましくは $5\sim 20$ 重量部が適当である。樹脂の被覆量が少なすぎる場合には充分な密着性が得られず、一方多すぎる場合には着色基体粒子の光沢が損なわれてしまう。

【0027】被覆させる樹脂は、例えば下記に示す重合性モノマーから合成される：アクリル酸、メタクリル酸、メタクリル酸メチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸ステアリル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸2-ヒドロキシエチル、アクリル酸2-ヒドロキシブチル、アクリル酸2-メトキシエチル、アクリル酸2-ジ

エチルアミノエチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸オクチル、1,4-ブタンジオールジアクリレート、1,6-ヘキサンジオールジアクリレート、1,9-ノナンジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、テトラメチロールメタンテトラアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、トリスアクリロキシエチルホスフェート、ジトリメチロールプロパントリアクリレート、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、ジビニルベンゼン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、マレイン酸、クロトン酸、イタコン酸、ポリブタジエン、アマニ油、大豆油、エポキシ化大豆油、エポキシ化ポリブタジエン、シクロヘキセンビニルモノオキサイド、ジビニルベンゼンモノオキサイド。

【0028】着色基体粒子を樹脂で被覆する方法は、炭化水素系もしくはアルコール系溶剤（好ましくは炭化水素系溶剤）に分散した着色基体粒子の分散体を上記重合性モノマーと重合開始剤（過酸化ベンゾイル、過酸化イソブチル、アゾビスイソブチロニトリル等）を添加し、攪拌ながら加熱してモノマーを重合させてポリマーを合成し、着色基体粒子の表面に該ポリマーを析出させる方法が好ましい。着色基体粒子の分散体は表面処理着色顔料を基体粒子に付着させる工程で得られた分散体をそのまま使用しても良いし、該分散体を一度固液分離しペースト状あるいはパウダー状とした着色基体粒子をもう一度溶剤に分散したものを使用しても良い。重合反応は無酸素雰囲気、例えば窒素、アルゴン等の不活性ガス中で行うことが望ましい。反応温度は $50\sim 150^\circ\text{C}$ 、より好ましくは $70\sim 100^\circ\text{C}$ が適当である。反応温度が低すぎる場合には重合反応が効率的に起こらず、高すぎる場合には反応が急速に進行するため着色基体粒子の表面に樹脂を析出させることが出来なくなる。反応時間は $0.5\sim 24$ 時間程度が好適である。反応時間が短すぎるとモノマーを十分重合させることが出来ず、また、反応時間を24時間以上にしても特にメリットはない。

【0029】着色基体粒子の耐溶剤性をさらに向上させる目的で、基体粒子を樹脂で被覆した上にさらにシランカップリング剤もしくはチタンカップリング剤からなるコーティング層を形成することが望ましい。カップリング剤からなるコーティング層が上記溶剤への樹脂の溶出を防止し、顔料の密着性がさらに改善されるためである。本発明で使用され得るシランカップリング剤としては、N- β -（アミノエチル）- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -ウレイドプロピルトリエトキシシラン、N- β -（アミノエチル）- γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン等が例示され得る。また、チタンカップリ

ング剤としては、イソプロピルトリ（N-アミノエチル・アミノエチル）チタネート、ジブトキシビストリエタノールアミンチタネート等が例示され得る。

【0030】樹脂被覆基体粒子をカップリング剤で処理する方法は、炭化水素系溶剤、アルコール系溶剤等の溶剤に樹脂被覆基体粒子を分散させた分散体にカップリング剤と必要に応じて水を添加し、攪拌しながら加熱して加水分解させ、カップリング剤を樹脂被覆着色基体粒子上に析出させ付着させる方法か、樹脂被覆着色基体粒子と非極性溶剤からなるペースト状とし、混練する過程でカップリング剤を添加する方法が好ましい。このようにして処理された樹脂被覆着色基体粒子は、シランカップリング剤あるいはチタンカップリング剤が加水分解し縮合した形態で被覆されていると考えられる。

【0031】本発明の着色基体粒子は塗料・インキあるいは樹脂成形体などに配合された樹脂組成物として使用される。ここで言う樹脂組成物とは塗料およびその塗膜、インキおよびその印刷物、樹脂成形体およびその原料となるペレットを包含する。樹脂組成物中に用いる場合の着色基体粒子の配合量は組成物に対し0.1～30重量%が適当である。着色基体粒子の配合量が少なすぎる場合には十分な装飾効果が得られず、一方多すぎる場合には樹脂組成物の物性、例えば耐候性、耐食性、機械強度などに悪影響を及ぼす。

【0032】塗料・インキは次のような成分から構成される：

1) 樹脂：アクリル、アルキッド、ポリエステル、ポリウレタン、ポリ酢酸ビニル、ニトロセルロース、フッ素樹脂

2) 顔料：本発明による着色基体粒子の他に下記のような着色顔料あるいは体質顔料もしくは染料を併用しても良い。

【0033】フタロシアニン、キナクリドン、イソインドリノン、ベリレン、アゾレーキ、酸化鉄、黄鉛、カーボンブラック、酸化チタン、パールマイカ等

3) 添加剤：溶剤、界面活性剤、硬化剤、紫外線吸収剤、静電気除去剤、増粘剤等。

【0034】樹脂成形体は次のような成分から構成される：

1) 樹脂：ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブタジエン、ポリカーボネート、ABS、ポリ塩化ビニル等

2) 顔料：本発明による着色基体粒子の他に下記のような着色顔料あるいは体質顔料もしくは染料を併用しても良い。

【0035】フタロシアニン、キナクリドン、イソインドリノン、ベリレン、アゾレーキ、酸化鉄、黄鉛、カーボンブラック、酸化チタン、パールマイカ等

3) 添加剤：カップリング剤、可塑剤、硬化剤等。

【0036】

【発明の効果】本発明の表面処理顔料を用いれば、基体

粒子に着色顔料を細かく均一に付着させることが出来るため、彩度の優れた着色基体粒子を得ることが可能である。さらに、その上から重合性モノマーから合成されたポリマーで被覆するかまたは該ポリマーとカップリング剤で被覆することにより、着色顔料が基体粒子に固定され、顔料の付着性が改善できる。

【0037】本発明では使用できる着色顔料の範囲が広いと、あらゆる色彩を有する着色基体粒子を得ることが可能である。

10 【0038】本発明は、一般的に比較粒径の大きい基体粒子の表面に微粒子を均一かつ効率的に付着させる方法として広く応用することが可能である。

【0039】

【実施例】

<実施例および比較例>

(実施例1) 市販のフタロシアニン系青顔料（BASF ジャパン（株）HELIOGEN BLUE L6900）1gにN-β-（アミノエチル）-γ-アミノプロピルメチルジメトキシシラン0.5g（顔料100重量部に対し50重量部）、ミネラルスピリット10gを加え、直径1mmのガラスビーズを200g装入した直径5cm、内容積300ccのポットミルで24時間ボールミル分散した。その後、このポットミルに市販のアルミニウムペースト（東洋アルミニウム（株）製、MG1000-金属分70%、平均粒径：30μm、平均厚さ：1μm、比表面積：1.4m²/g）を11.4g（金属分として10g）、およびミネラルスピリット20gを追加し、さらに1時間ボールミル分散した。得られたスラリーをミネラルスピリット70gで洗い出すことにより、ガラスビーズと分離し、しばらく放置してアルミニウムフレークを沈澱させたところ、スラリーの上澄み液は透明であった。このスラリーより溶剤を除去してアルミニウムフレークを光学顕微鏡で観察したところ個々のアルミニウムフレークには青顔料が付着していた。このアルミニウムフレークの顔料付着量は0.07g/m²となる。

【0040】（実施例2）N-β-（アミノエチル）-γ-アミノプロピルメチルジメトキシシランの他にキレート化合物としてジアルコキシアルミニウムアルキルアセトアセテート（味の素（株）アルミキレートM）0.1g（顔料100重量部に対し10重量部）を加えた以外は実施例1と同様にして、アルミニウムフレークに青顔料を付着させた。得られたアルミニウムフレークを光学顕微鏡で観察したところ個々のアルミニウムフレークには青顔料が均一に付着していた。

【0041】（実施例3～10、比較例1～5）2個のアミノ基を有し、カルボキシル基を持たないアミノ化合物の種類と量、キレート化合物の種類と量を表1のように変化した以外は実施例1と同様にして、実施例3～10、比較例1～5の着色基体粒子を作成した。表1には光学顕微鏡観察と走査電子顕微鏡により観察した顔料

の付着状態を以下に示すように5段階評価した結果を合わせて示す。表中、アミノ化合物およびキレート化合物の添加量は基体粒子100重量部に対する重量部である。

【0042】(顔料の付着状態の評価)

- 5: 個々のフレークの全面に顔料が細かく均一に付着
 4: 個々のフレークの全面に顔料が付着しているが付着状態は不均一
 3: 個々のフレークに顔料が島状に付着
 2: 顔料が付着しているフレークと付着していないフレークが混在
 1: 顔料が付着していない。

【0043】(実施例11~21、比較例6~7) 基体粒子の種類および着色顔料の種類と量を変化させた以外は実施例2と同様にして実施例11~21及び比較例6~7の着色基体粒子を得た。表2にこれらの顔料の作成条件と上記実施例と同様に5段階評価した顔料の付着状態を合わせて示す。表中、顔料の添加量は基体粒子100重量部に対する重量部である。

【0044】(実施例22) 実施例2の着色基体粒子100gを含むスラリーにメタクリル酸メチル0.25g、1,6-ヘキサジオールジアクリレート0.25g、スチレン0.25g、アクリル酸0.25g(モノマー合計: 着色基体粒子100重量部に対し10重量部)を添加し、攪拌しながら窒素中で80℃で加熱し、重合開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル0.05gを添加して12時間反応させることによりモノマーを重合させ、着色基体粒子表面に析出させた。処理後スラリーを固液分離し、固形分50%のペースト状とした。

【0045】(実施例23) 実施例4の着色基体粒子100gを含むスラリーにアクリル酸0.5g、ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート0.5g、メタクリル酸ジエチルアミノエチル0.5g、ビニルトルエン0.5g(モノマー合計: 着色基体粒子100重量部に対し20重量部)を添加し、窒素中で80℃で加熱攪拌しながら、重合開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル0.1gを添加してモノマーを重合させ、着色基体粒子表面に析出させた。処理後スラリーを固液分離し、固形分50%のペースト状とした。

【0046】(実施例24) 実施例14の着色基体粒子100gを含むスラリーにメタクリル酸1.0g、トリメチロールプロパンテトラアクリレート1.0g、アクリル酸ブチル1.0g、ジビニルベンゼン1.0g(モノマー合計: 着色基体粒子100重量部に対し40重量部)を添加し、窒素中で80℃で加熱攪拌しながら、重合開始剤として過酸化ベンゾイル0.3gを添加してモノマーを重合させ、着色基体粒子表面に析出させた。処理後スラリーを固液分離し、固形分50%のペースト状とした。

【0047】(実施例25) 実施例11の着色基体粒子

10gを含むスラリーにアクリル酸0.15g、ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート0.15g、メタクリル酸グリシジル0.15g、スチレン0.15g(モノマー合計: 着色基体粒子100重量部に対し6重量部)を添加し、窒素中で80℃で加熱攪拌しながら、重合開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル0.05gを添加してモノマーを重合させ、着色基体粒子表面に析出させた。処理後スラリーを固液分離し、固形分50%のペースト状とした。

【0048】(実施例26) 実施例17の着色基体粒子100gを含むスラリーにメタクリル酸メチル0.2g、トリメチロールプロパンテトラアクリレート0.2g、アクリル酸ブチル0.2重量部、スチレン0.2g(モノマー合計: 着色基体粒子100重量部に対し8重量部)を添加し、窒素中で80℃で加熱攪拌しながら、重合開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル0.05gを添加してモノマーを重合させ、着色基体粒子表面に析出させた。処理後スラリーを固液分離し、固形分60%のペースト状とした。その後、該ペースト状樹脂被覆着色基体粒子にγ-アミノプロピルトリメトキシシラン0.1g(着色基体粒子100重量部に対し1重量部)とブチルアルコール1gを添加した。

【0049】(比較例8) 基体粒子(東洋アルミニウム(株)製 MG1000)10g(金属分換算)及びフタロシアニン系青顔料(BASFジャパン(株)HELIOGEN BLUE L6900)をミネラルスピリット100mlに分散してスラリーを作成した。該スラリーにメタクリル酸メチル0.25g、1,6-ヘキサジオールジアクリレート0.25g、スチレン0.25g、アクリル酸0.25g(モノマー合計: 着色基体粒子100重量部に対し10重量部)を添加し、窒素中で80℃で加熱攪拌しながら、重合開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル0.05gを添加してモノマーを重合させ、顔料と共に基体粒子表面に析出させた。処理後スラリーを固液分離し、固形分50%のペースト状とした。

【0050】(比較例9) 実施例2においてキレート化合物(ジアルコキシアルミニウムアルキルアセトアセテート)の添加量を0.6gとして作成した基体粒子100gを含むスラリーに、アクリル酸0.3g、ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート0.3g、メタクリル酸グリシジル0.3重量部、スチレン0.3g(モノマー合計: 着色基体粒子100重量部に対し12重量部)を添加し、窒素中で80℃で加熱攪拌しながら、重合開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル0.05gを添加してモノマーを重合させ、着色基体粒子表面に析出させた。処理後スラリーを固液分離し、固形分50%のペースト状とした。

【0051】(比較例10) 実施例2において2個のアミノ基を有し、カルボキシル基を持たないアミノ化合物[N-β-(アミノエチル)-γ-アミノプロピルメチ

11

ルジメトキシシラン]の添加量を1.2g(着色顔料100重量部に対し120重量部)として作成した着色基体粒子10gを含むスラリーに、アクリル酸0.3g、ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート0.3g、メタクリル酸グリシジル0.3重量部、スチレン0.3g(モノマー合計:着色基体粒子100重量部に対し12重量部)を添加し、窒素中で80℃で加熱攪拌しながら、重合開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル0.05gを添加してモノマーを重合させ、着色基体粒子表面に析出させた。処理後スラリーを固液分離し、固形分50%のペースト状とした。

【0052】(テスト1)実施例22~26、比較例8~10で得られた着色基体粒子の色調について、この顔料を用いて塗料を作成し塗布した塗板の彩度と金属光沢を目視による5段階評価で評価した。塗料は着色基体粒子10重量部に対し、自動車補修用ワニス(日本ペイント(株)製オートクリヤー)100重量部を加え、ホモミキサーで分散することにより、作成した。得られた塗料を225μm(9mil)のドクターブレードで両面アート紙上に塗布し塗板を作成した。

【0053】なお、市販の2種類の着色アルミニウムフレーションについても同様のテストを行った。

【0054】(テスト2)トルエン、イソプロピルアルコール、酢酸エチル、メチルエチルケトン(4種類の溶剤各30gに、実施例22~26、比較例8~10で得られた着色アルミニウムフレーション各0.3gをホモミキサーを用い、回転数3200RPMで3分間分散し、得られた分散体を24時間放置した後、上澄み液を観察することにより、顔料の脱落の程度を評価した。

【0055】なお、市販の着色基体粒子についても同様のテストを行った。

【0056】テスト1、2の結果を表3に示す。

【0057】(実施例27)実施例22の着色基体粒子20gを採取し、これに市販の熱硬化アクリル樹脂ワニス(大日本インキ化学工業(株) アクリディックA-

12

322)80g、メラミン樹脂ワニス(大日本インキ化学工業(株) スーパーベッカミンL-117-60)17gを加えてディスパーで分散し、青色メタリック塗料を作成した。このメタリック塗料をシンナー(酢酸エチル:酢酸ブチル:キシレン:セロソルブアセテート:ソルベッソ#100=15:6:20:9:12)100gで希釈してエアスプレーで軟鋼板に塗装し、さらにその上から市販の熱硬化アクリル樹脂ワニス(大日本インキ化学工業(株) アクリディックA-345)56g、メラミン樹脂ワニス(大日本インキ化学工業(株)

10 スーパーベッカミンL-117-60)22g、シンナー(上記組成)70gからなるクリヤー塗料をエアスプレー塗装した。得られた塗板を140℃で焼き付けることにより、2コート1ベイクメタリック塗膜を得た。得られた塗膜は鮮やかな青色を呈し、かつ金属光沢も優れていた。

【0058】(比較例11)顔料として比較例2の条件で作成した基体粒子(固形分70%)14.3gを用いた以外は実施例27と同様にしてメタリック塗料を作成し、同様に2コート1ベイクメタリック塗膜を作成した。得られた塗膜は実施例27で得られた塗膜に比べて、色の鮮やかさが劣っていた。

【0059】(実施例28)実施例22の着色基体粒子をアルミニウム分として3g採取し、ポリエチレン樹脂100gに配合して、射出成形により成形物を作成した。得られた成形物は鮮やかな青色メタリックの外観を示した。

【0060】(比較例12)顔料として比較例2の基体粒子をアルミニウム分として3g使用した以外は実施例23と同様にして成形物を作成した。得られた成形物はメタリック調の外観を示していたが、あまり鮮やかな色彩は得られなかった。

【0061】

【表1】

13

14

表1 着色顔料の分散条件と該顔料を付着させたアルミニウム顔料の彩度の関係

	アミノ化合物	添加量 (部)	キレート化合物 の種類	添加量 (部)	顔料の付着状態
実施例 1	a	50	—	0	3
実施例 2	a	50	A	10	4
実施例 3	b	50	A	10	5
実施例 4	c	50	A	10	5
実施例 5	d	50	A	10	5
実施例 6	d	0.5	A	0.2	4
実施例 7	d	50	B	10	5
実施例 8	d	50	C	10	5
実施例 9	e	50	A	10	4
実施例 10	f	50	D	10	3
比較例 1	—	—	—	—	1
比較例 2	—	—	A	10	1
比較例 3	b	0.1	A	10	2
比較例 4	ラウリルアミン	50	A	10	1
比較例 5	γ-アミノプロピル トリメトキシシラン	50	A	10	2

【0062】 (アミノ化合物の種類)

a : N-β- (アミノエチル) -γ-アミノプロピルメ
チルジメトキシシランb : N-β- (アミノエチル) -γ-アミノプロピル
トリメトキシシラン

c : ドデカメチレンジアミン

d : ヘキサメチレンジアミン

e : p-フェニレンジアミン

f : 1, 8-ジアミノナフタレン

(キレート化合物の種類)

A : ジアルコキシアルミニウムアルキルアセトアセテ
ート (味の素 (株) アルミキレートM)B : アルミニウムトリアルキルアセトアセテート (川
研ファインケミカル (株) ALCH-TR)C : ジアルコキシチタンビスアセチルアセトネート (川
研ファインケミカル (株) アルコファインTIA-2)

D : 市販顔料分散剤 (シリコン系高分子界面活性剤)

30 (花王石鹼 (株) ホモゲノールL-100)

【0063】

【表2】

15

16

表2 着色顔料の分散条件と該付着させたアルミ顔料の彩度の関係

	基体粒子	着色顔料の種類	顔料の量 (部)	単位表面積 当りの顔料 付着量 (g/m ²)	顔料の 付着状態
実施例11	アルミニウム	フタロシアニングリーン	10	0.07	4
実施例12	アルミニウム	ジケトピロロピロール	20	0.14	5
実施例13	アルミニウム	キナクリドンレッド	20	0.14	5
実施例14	アルミニウム	キナクリドンゴールド	15	0.11	5
実施例15	アルミニウム	イソインドリノンオレンジ	15	0.11	5
実施例16	アルミニウム	ベリレンマルーン	20	0.14	4
実施例17	アルミニウム	フタロシアニンブルー	3	0.02	5
実施例18	アルミニウム	酸化チタン	50	0.36	5
実施例19	アルミニウム	カーボンブラック	10	0.07	4
実施例20	ステンレス	フタロシアニンブルー	5	0.10	5
実施例21	マイカ	キナクリドンゴールド	5	0.07	4
比較例6	アルミニウム	フタロシアニンブルー	1	0.007	2
比較例7	アルミニウム	フタロシアニンブルー	75	0.54	5 遊離顔料 多い

【0064】

(基体粒子の性状)

アルミニウム : 平均粒径 = 30 μm、比表面積 = 1.4 m²/gステンレス : 平均粒径 = 20 μm、比表面積 = 0.5 m²/gマイカ : 平均粒径 = 30 μm、比表面積 = 0.7 m²/g

(着色顔料の種類)

フタロシアニングリーン: BASFジャパン(株) HELIOGEN GREEN L6900

ジケトピロロピロール: 日本チバガイギー(株) IRGAZIN DPP RED B0

キナクリドンレッド: 日本チバガイギー(株) CINQUASIA RED Y RT-759-D

キナクリドンゴールド: 日本チバガイギー(株) CINQUASIA GOLD YT-923-D

イソインドリノンオレンジ: 日本チバガイギー(株) C

ROMOPHTAL ORANGE 2G

ベリレンマルーン: BASFジャパン(株) PALIOGEN MAROON L3920

フタロシアニンブルー: BASFジャパン(株) HELIOGEN BLUE L6900

カーボンブラック: 三菱化学(株) #2300

酸化チタン: 石原産業(株) 超微粒子酸化チタン TTO

【0065】

【表3】

表3 着色基体粒子の色調と耐溶剤性

顔料名	色調		耐溶剤性			
	彩度	光沢	IPA	トルエン	MEK	酢酸エチル
実施例 22	4	5	△	△	○	○
実施例 23	5	5	○	○	○	○
実施例 24	5	4	○	○	○	○
実施例 25	5	5	○	△	○	△
実施例 26	5	5	○	○	○	○
比較例 8	2	5	○	○	○	○
比較例 9	5	5	×	×	×	×
比較例 10	5	4	×	×	×	×
市販品 1	3	4	×	○	×	×
市販品 2	3	4	×	×	×	×

彩度の評価: 5 (非常に良好) 4 (良好) 3 (普通) 2 (不良) 1 (着色せず)

光沢の評価: 5 (非常に良好) 4 (良好) 3 (普通) 2 (不良) 1 (光沢無し)

耐溶剤性の評価: ○ (上澄みが無色透明) △ (上澄みは透明だが薄く着色)

× (上澄みが不透明または濃く着色)

市販品 1 : 昭和アルミパウダー (株) 製 フレンドカラー F500BL

市販品 2 : 昭和アルミパウダー (株) 製 フレンドカラー F500RE

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6

C09C 3/10

識別記号

PBX

庁内整理番号

FI

C09C 3/10

技術表示箇所

PBX

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.